

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292315

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
C23C 16/26

(21)Application number : 2002-094786

(71)Applicant : INST OF PHYSICAL &amp; CHEMICAL RES

(22)Date of filing : 29.03.2002

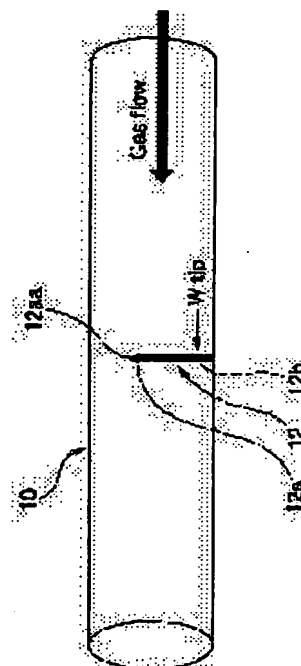
(72)Inventor : SHINGAYA YOSHITAKA  
NAKAYAMA TOMONOBU  
AONO MASAKAZU

## (54) PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a carbon nanotube on a metal surface, wherein the carbon nanotube has excellent bonding to the metal having structural strength and excellent electric conductivity.

**SOLUTION:** The production method of the carbon nanotube comprises forming the carbon nanotube on the surface of a metal. The carbon nanotube is formed through a chemical vapor deposition process by injecting a gas as a source of carbon on a heated metal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3421332

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-292315  
(P2003-292315A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 1 4 6
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	4 K 0 3 0

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-94786(P2002-94786)

(22) 出願日 平成14年 3 月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000006782

理化学研究所

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号

(72) 発明者 新ヶ谷 義隆

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所  
内

(72) 発明者 中山 知信

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所  
内

(74) 代理人 100087000

弁理士 上島 淳一

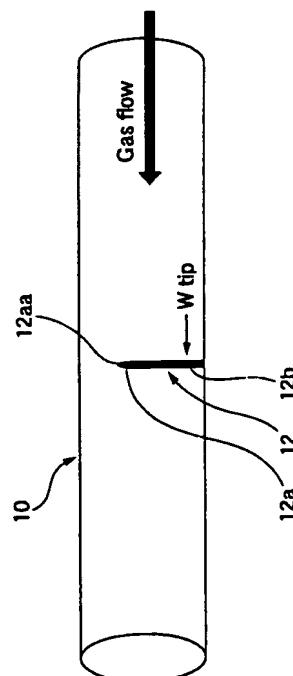
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、電気的導電性ならびに構造的強度に優れた金属との接合を有するカーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【解決手段】 金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるようにしたものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるものであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記金属は、炭素骨格を持つ分子を解離吸着させることができる遷移金属であるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記遷移金属は、タングステン、ニッケルあるいはコバルトのいずれかであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1、請求項 2 または請求項 3 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、

前記炭素源となるガスは、炭素骨格を有するガスであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記炭素骨格を有するガスは、エチレン、メタンまたはアセチレンのいずれかであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4 または請求項 5 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記金属は、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、表面に微細な凹凸を形成する処理を施されたものであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記金属の表面に微細な凹凸を形成する処理は、前記金属の表面に酸化物の微結晶を生成する処理であるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、請求項 6 または請求項 7 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、前記金属は、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、所定の領域をカーボンによりコーティングしたものであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 タングステンの表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、フッ化水素溶液内において化学的にエッチングされた後

に酸液中で加熱された棒状体のタングステンを石英ガラス管内に配置して、アルゴンガスを流している状態で該タングステンを加熱する第 1 のステップと、

前記タングステンを加熱した状態において、エチレンガスを流す第 2 のステップとを有するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、

前記タングステンは、前記酸液中で加熱された後に、所定の領域をカーボンによりコーティングしたものであるカーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関し、さらに詳細には、カーボンナノチューブを接触子として形成したプローブを製造する際に用いて好適なカーボンナノチューブの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、走査トンネル顕微鏡 (STM) などの走査プローブ顕微鏡 (SPM) のプローブの先端に設けられる接触子として、カーボンナノチューブを用いることが提案されている。

【0003】こうしたカーボンナノチューブを接触子として形成したプローブを製造する際には、例えば、金属の表面に接着剤を塗布し、その接着剤によりカーボンナノチューブを金属の表面に貼着する、または、金属の表面にカーボンナノチューブを接触させてその上から接着剤を塗布するという手法が用いられている。

【0004】しかしながら、上記した接着剤を介して金属とカーボンナノチューブとを接着する手法は、電気的導電性が良くないとともに構造的に脆弱であり、信頼性に劣るという問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記したような従来の技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、電気的導電性ならびに構造的強度に優れた金属との接合を有するカーボンナノチューブの製造方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition) を用いて金属表面に直接カーボンナノチューブを成長させるという手法により、カーボンナノチューブを製造するものである。

【0007】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法によれば、接着剤を用いることなしに金属表面にカ

ーボンナノチューブを直接成長させることができるので、電気的導電性に優れているとともに、金属表面とカーボンナノチューブとは化学結合により結合されているので構造的強度に優れている。

【0008】即ち、本発明のうち請求項1に記載の発明は、金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるようにしたものである。

【0009】また、本発明のうち請求項2に記載の発明は、本発明のうち請求項1に記載の発明において、上記金属を炭素骨格を持つ分子を解離吸着させることができる遷移金属としたものである。

【0010】また、本発明のうち請求項3に記載の発明は、本発明のうち請求項2に記載の発明において、上記遷移金属をタングステン、ニッケルあるいはコバルトのいずれかとしたものである。

【0011】また、本発明のうち請求項4に記載の発明は、本発明のうち請求項1、請求項2または請求項3のいずれか1項に記載の発明において、上記炭素源となるガスを炭素骨格を有するガスとしたものである。

【0012】また、本発明のうち請求項5に記載の発明は、本発明のうち請求項4に記載の発明において、上記炭素骨格を有するガスをエチレン、メタンまたはアセチレンのいずれかとしたものである。

【0013】また、本発明のうち請求項6に記載の発明は、本発明のうち請求項1、請求項2、請求項3、請求項4または請求項5のいずれか1項に記載の発明において、上記金属に対して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、表面に微細な凹凸を形成する処理を施すようにしたものである。

【0014】また、本発明のうち請求項7に記載の発明は、本発明のうち請求項6に記載の発明において、上記金属の表面に微細な凹凸を形成する処理として、上記金属の表面に酸化物の微結晶を生成する処理を用いるようにしたものである。

【0015】また、本発明のうち請求項8に記載の発明は、本発明のうち請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、請求項6または請求項7のいずれか1項に記載の発明において、上記金属に対し、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、所定の領域をカーボンによりコーティングするようにしたものである。

【0016】また、本発明のうち請求項9に記載の発明は、タングステンの表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、フッ化水素溶液内において化学的にエッチングされた後に酸素中で加熱された棒状体のタングステンを石英ガラス管内に配置して、アルゴンガスを流している状態で該

タングステンを加熱する第1のステップと、上記タングステンを加熱した状態において、エチレンガスを流す第2のステップとを有するようにしたものである。

【0017】また、本発明のうち請求項10に記載の発明は、本発明のうち請求項9に記載の発明において、上記タングステンに対し、上記酸素中で加熱した後に、所定の領域をカーボンによりコーティングするようにしたものである。

【0018】

10 【発明の実施の形態】以下、添付の図面に基づいて、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法の実施の形態の一例について詳細に説明するものとする。

【0019】図1には、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法を実施する際に用いる製造装置の一例の概念構成説明図が示されている。

【0020】この製造装置においては、石英ガラス管10内に、その表面にカーボンナノチューブを製造するための金属として、先端部12aを先鋭に形成された棒状体のタングステン(W)のティップ(以下、単に「タングステンティップ」と適宜に称する。)12が配設されている。石英ガラス管10内には、炭素源となるガスが流されており、化学気相成長法によりタングステンティップ12の表面にカーボンナノチューブが成長されることになる。

【0021】ここで、タングステンティップ12としては、その表面に酸化物として酸化タングステンの微結晶を形成する処理を施されたものを用いることができる。

【0022】タングステンティップ12の表面に酸化タングステンの微結晶を形成する処理としては、例えば、  
30 酸素中でタングステンティップ12を600℃乃至800℃で加熱する処理を用いることができる。この酸素中での加熱処理により、タングステンティップ12の表面には、ナノメートルスケールの酸化タングステンの微結晶が生成されて、ナノメートルスケールの微細な凹凸が形成されることになる。

【0023】以下、図1に示す装置を用いて本願発明者が行った実験の結果について説明する。なお、タングステンティップ12としては、46%のフッ化水素溶液内において化学的に5秒間エッチングして、タングステンティップ12の表面の酸化タングステンや不純物を除去し、その後、酸素中でタングステンティップ12を600℃乃至800℃で加熱する処理を行って、タングステンティップ12の表面にナノメートルスケールの酸化タングステンの微結晶を生成することにより、タングステンティップ12の表面にナノメートルスケールの微細な凹凸を形成したものをを用いた。

【0024】まず、石英ガラス管10内にアルゴン(Ar)ガスを500sccmの流量で流している状態で、表面にナノメートルスケールの酸化タングステンの微結晶を生成して微細な凹凸を形成したタングステンティッ

ブ 12 を 700℃ まで加熱する。

【0025】上記のようにしてタングステンティップ 12 を 700℃ まで加熱した状態において、炭素源となるガスとしてエチレン ( $C_2H_4$ ) ガスを 2.5 sccm の流量で 1 分間流すことにより、タングステンティップ 12 の表面にカーボンナノチューブを成長させることができた。

【0026】図 2 は上記した実験結果を示す走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真であり、また、図 3 は図 2 に示す SEM 写真の理解を容易にするために図 2 に示す SEM 写真を模式的に表した説明図である。タングステンティップ 12 の先端部 12a の表面には、多数のカーボンナノチューブ 20 が成長している。

【0027】図 2 に示されているように、上記した本願発明者による実験によれば、カーボンナノチューブ 20 が直接的にタングステンティップ 12 の表面に成長されることになる。図 2 に示されているカーボンナノチューブ 20 は、長さが約 100 nm 乃至 2  $\mu$ m であり、直径が約 10 nm であった。

【0028】上記した手法を用いることにより、タングステンティップ 12 の表面に多数のカーボンナノチューブを成長させることができるものであるが、STM などの SPM のプローブの先端に設けられる接触子としてカーボンナノチューブを用いる場合には、タングステンティップ 12 の先端部 12a にカーボンナノチューブ 20 を 1 本のみ成長させるようにすることが好ましい。このため、タングステンティップ 12 の表面に選択的にカーボンナノチューブ 20 を成長させることのできる手法が求められるものであり、以下この手法について説明する。

【0029】その手法とは、化学気相成長法によりタングステンティップ 12 の表面にカーボンナノチューブ 20 を成長させる前に、タングステンティップ 12 の表面にカーボンをコーティングしておくことである。化学気相成長法によりタングステンティップ 12 の表面にカーボンナノチューブ 20 を成長させる前に、タングステンティップ 12 の表面にカーボンをコーティングしておく、カーボンをコーティングした領域にはカーボンナノチューブが成長することはなかった。

【0030】この手法に関する本願発明者の実験結果について説明すると、まず、図 4 のカーボンコーティング領域の説明図に示すように、タングステンティップ 12 の先端部 12a の頂部 12aa の微小領域 (タングステンティップ 12 の先端部 12a の頂部 12aa から基部 12b 方向へ、例えば、100 nm ほど進んだ領域である。) A のみを残して、タングステンティップ 12 の先端部 12a の頂部 12aa から基部 12b 方向へ、例えば、6  $\mu$ m ほど進んだ領域 B の表面に、カーボンをコーティングする。これにより、タングステンティップ 12 には、カーボンをコーティングされない微小領域 A およ

び領域 C と、カーボンをコーティングされた領域 B' ( $B' = B - A$ ) とが形成されることになる。

【0031】なお、タングステンティップ 12 へのカーボンのコーティングについては、例えば、SEM のチャンパー内で領域 B' に対して電子ビームを照射することによって、領域 B' にアモルファスカarbonをコーティングすることができる。

【0032】上記のようにして領域 B' にアモルファスカarbonをコーティングしたタングステンティップ 12 を用いて、当該タングステンティップ 12 を 700℃ まで加熱した状態において、炭素源となるガスとしてエチレン ( $C_2H_4$ ) ガスを 0.5 sccm の流量で 1 分間流すことにより、微小領域 A にはカーボンナノチューブを 1 本のみ成長させ、領域 B' にはカーボンナノチューブを全く成長させることがなく、領域 C には多数のカーボンナノチューブを成長させることができた。

【0033】図 5 は上記した実験結果を示す SEM 写真であり、また、図 6 は図 5 に示す SEM 写真の微小領域 A を中心として示す SEM 写真であり、図 7 は図 5 に示す SEM 写真の理解を容易にするために図 5 に示す SEM 写真を模式的に表した説明図である。タングステンティップ 12 の先端部 12a の微小領域 A にはカーボンナノチューブ 20 が 1 本のみ成長し、領域 B' にはカーボンナノチューブが全く成長しておらず、領域 C には多数のカーボンナノチューブ 20 が成長している。

【0034】なお、本願発明者の実験によれば、微小領域 A の面積を制御することにより、微小領域 A に成長するカーボンナノチューブ 20 の数を制御することができる。即ち、微小領域 A の面積を極めて小さくすることにより、図 5 乃至図 7 や、SEM 写真 (図 8) ならびに図 8 に示す SEM 写真を模式的に表した説明図 (図 9) に示すように、先鋭に形成された領域 B の最先端部に位置する微小領域 A にカーボンナノチューブ 20 を 1 本のみ成長させることが可能となる。

【0035】図 10 乃至図 12 には、図 5 乃至図 9 に示すようなタングステンティップ 12、即ち、上記した本発明の手法により微小領域 A にカーボンナノチューブ 20 を 1 本のみ成長させたタングステンティップ 12 をプローブとして用いた STM により、C60 モノレイヤーを観察した際の STM 写真である。微小領域 A に成長したカーボンナノチューブ 20 は、プローブの接触子として用いられる。

【0036】なお、このプローブとして用いたタングステンティップ 12 は、カーボンナノチューブ 20 に吸着した分子を取り除くために、タングステンフィラメントに付着させて UHV チャンパー内において約 600℃ で 10 時間アニーリングしたものである。また、タングステンティップ 12 の微小領域 A に成長させたカーボンナノチューブ 20 のサイズは、長さが約 200 nm であり、直径が約 10 nm であった。

【0037】図10乃至図12に示すSTM写真を得た実験の後に、タングステニップ12の微小領域Aに成長したカーボンナノチューブ20をSEMにより観察したところ、タングステニップ12の微小領域Aに成長したカーボンナノチューブ20は全く損傷していなかった。

【0038】図10乃至図12に示すSTM写真からわかるように、微小領域Aにカーボンナノチューブ20を1本のみ成長させたタングステニップ12をプローブとして用いたSTMでも、従来の金属ティップをプローブとして用いたSTMと同様に、C60の島構造を観察することができた。しかしながら、分解能を高めた場合には、ハチの巣状の構造（ハニカム構造：honeycomb structure）は観察されたが、従来の金属ティップをプローブとして用いた場合とはかなり異なる画像が得られた。なお、参考のために、図13として、プラチナ（Pt）とイリジウム（Ir）とを材料とした金属ティップをプローブとして用いた図12に対応するSTM写真を示す。

【0039】また、図14乃至図15には、微小領域Aにカーボンナノチューブ20を1本のみ成長させたタングステニップ12をプローブとして用いたSTMによるSi(111) 7×7表面の写真が示されている。

【0040】次に、Si(111) 7×7表面上において、微小領域Aにカーボンナノチューブ20を1本のみ成長させたタングステニップ12を用いたSTS計測について説明する。

【0041】図16にはSTS計測の際に得られたSTM写真が示されており、図17には横軸にサンプル電圧をとるとともに縦軸にトンネル電流をとったI-V曲線を示すグラフが示されており、図18には横軸にサンプル電圧をとるとともに縦軸に $dI/dV$ をとったグラフが示されている。

【0042】ここで、図17に示すI-V曲線が非線形である原因として、一つにはカーボンナノチューブ20の先端に存在するキャップの影響が考えられる。

【0043】このキャップは酸素あるいは水素中で加熱することによって除去できることが知られているので、微小領域Aにカーボンナノチューブ20を1本のみ成長させたタングステニップ12を酸素あるいは水素中で加熱して、カーボンナノチューブ20の先端のキャップを除去する。こうして、先端のキャップを除去したカーボンナノチューブ20を形成して、プローブの接触子として用いるようにすれば、図17のグラフに示すような非線形応答性を解消することができる。

【0044】本願発明者の実験によれば、微小領域Aにカーボンナノチューブ20を1本のみ成長させたタングステニップ12を水素中において400℃で加熱することによって、カーボンナノチューブ20の先端のキャップを取り除いたもの形成し、これを用いてSTS計

測を行ったところ、非線形応答性の問題を解消することができた。

【0045】また、図17に示すI-V曲線が非線形である原因として、もう一つの可能性は、カーボンナノチューブ20そのものが半導体である可能性がある。この場合には、カーボンナノチューブ20の内部に金属を詰めるようにして、内部に金属を詰めたカーボンナノチューブ20をプローブの接触子として用いるようにすれば、図17のグラフに示すような非線形応答性を解消することができる。あるいは、ピーポッド（peapod）と称されるカーボンナノチューブ内にC60分子を詰めたカーボンナノチューブを形成し、これをプローブの接触子として用いるようにしても、図17のグラフに示すような非線形応答性を解消することができる。

【0046】なお、上記した実施の形態は、以下の

（1）乃至（4）に示すように変形してもよい。

【0047】（1）上記した実施の形態に示す化学気相成長法における成長条件は単なる例示に過ぎないものであり、上記した実施の形態に示すものに限られるものではなく、適宜に変更してよいことは勿論である。

【0048】例えば、ガスの流量については、適宜に変更してもよい。即ち、炭素源となるガスとしてエチレン（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）を用いた場合には、例えば、0.5 sccmから10 sccmの範囲の流量においてカーボンナノチューブを成長させることができた。なお、エチレン（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）の流量の増加とともに、成長するカーボンナノチューブの長さが短くなる傾向がある。

【0049】また、ガスの種類については、上記した実施の形態においては炭素源となるガスとしてエチレン（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）を用いた場合について説明したが、炭素源となるガスはエチレン（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）に限られるものではない。炭素源となるガスとしては、例えば、メタン（CH<sub>4</sub>）あるいはアセチレン（C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）を用いるようにしてもよい。

【0050】なお、炭素源となるガスとしてアセチレン（C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）を用いた場合には、金属表面上に製造されるカーボンナノチューブは、曲線的なものの割合が大きくなる。これは、成長時に欠陥が導入され易いためと考えられる。

【0051】一方、炭素源となるガスとしてメタン（CH<sub>4</sub>）を用いた場合には、炭素源となるガスとしてエチレン（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）やアセチレン（C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）を用いた場合と比較すると、単位面積あたりに成長するカーボンナノチューブの本数が少なくなる。これは、メタン（CH<sub>4</sub>）は他の分子よりも安定であり、脱水素化反応が起こりにくいためと考えられる。

【0052】また、カーボンナノチューブを成長させる金属については、上記した実施の形態のタングステンに限られるものではなく、例えば、炭素骨格を持つ分子を解離吸着させることができる遷移金属を適宜に用いるこ

とができる。即ち、カーボンナノチューブを成長させる金属として、ニッケルあるいはコバルトなどのような他の種類の金属を用いるようにしてもよい。

【0053】即ち、カーボンナノチューブを成長させる金属としては、タングステン以外でもよく、表面に酸化物の微結晶を生成することができる金属、例えば、炭素骨格を持つ分子を解離吸着させることができる遷移金属であれば、どのような金属にでもカーボンナノチューブを成長させることができる。本願発明者の実験によれば、上記したニッケルならびにコバルトの表面に酸化物の微結晶を生成し、当該表面にカーボンナノチューブを成長させることができた。

【0054】なお、金属の表面に酸化物の微結晶を生成する条件を制御することにより、当該表面に成長させるカーボンナノチューブの密度を制御することができる。

【0055】また、成長温度についても、上記した実施の形態において示した700℃に限られるものではなく、炭素源となるガスの種類やカーボンナノチューブを成長させる金属の種類などに応じて、適宜に変更してよいことは勿論である。

【0056】例えば、炭素源となるガスとしてエチレン( $C_2H_4$ )を用いるとともに、カーボンナノチューブを成長させる金属としてタングステンをを用いた場合には、上記した実施の形態において示した700℃に限られるものではなく、本願発明者の実験によれば、600℃から750℃の範囲でカーボンナノチューブを成長させることができた。なお、成長温度が低い方が、より直径の細いカーボンナノチューブを得ることができた。

【0057】(2) 上記した実施の形態においては、タングステンチップの表面に微細な凹凸を形成するために、タングステンチップを酸素中において加熱して、タングステンチップの表面に酸化タングステンの微結晶を形成するようにしたが、これに限られるものではないことは勿論である。即ち、タングステンやニッケルあるいはコバルトなどの金属の表面に微細な凹凸を形成するための処理は、上記したように金属を酸素中において加熱して表面に酸化物を生成する処理に限られるものではなく、適宜に他の代替の処理を用いるようにしてもよい。

【0058】(3) 上記した実施の形態においては、タングステンチップを46%のフッ化水素溶液内において化学的に5秒間エッチングして、タングステンチップ表面の酸化タングステンや不純物を除去するようにしたが、これに限られるものではないことは勿論である。即ち、タングステンチップに対して上記したエッチング処理を行うことなしに、その表面にカーボンナノチューブを成長させるようにしてもよい。

【0059】また、エッチング処理を行う際においても、エッチング処理の条件が上記した実施の形態に示すものに限られるものではなく、適宜の条件でエッチング

処理を行ってもよい。

【0060】(4) 上記した実施の形態においては、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法を用いて、STMなどのSPMのプロープの先端に設けられる接触子としてカーボンナノチューブを形成する場合について説明した。しかしながら、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法の適用範囲は、上記したプロープの接触子を形成する場合に限られるものではなく、例えば、以下の(a)乃至(d)に示すものを形成する場合に適用することができる。

【0061】(a) ディスプレイなどに応用することのできるフィールドエミッター(FE)

本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、ディスプレイなどに応用することのできるフィールドエミッターを形成する場合に適用することができる。図19には、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法を適用したフィールドエミッターの製造方法が示されている。なお、図19において「CNT」とは、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法によりメタル上に成長されたカーボンナノチューブを示している。

【0062】従来、カーボンナノチューブをフィールドエミッターとすることで、低消費電力、低コストのフィールドエミッター素子を作成することが可能であると考えられてきた。ところが、従来の手法によればフィールドエミッター素子の作成過程で磁性金属の導入が必要であり、この磁性金属の導入は、電子線を利用するフィールドエミッター素子を微細化する上で致命的な欠点となり得る。本発明によるカーボンナノチューブの製造方法を用いれば、図19に示すように、磁性材料を排除して非磁性材料のみによってフィールドエミッター素子を構成することが可能となる。

【0063】(b) 電子デバイス内での素子や配線  
本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、電子デバイス内での素子や配線を形成する場合に適用することができる(図20(a)(b)参照)。なお、図20において「CNT」とは、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法によりメタル上に成長されたカーボンナノチューブを示している。

【0064】即ち、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンをコーティングするという手法を用いることにより、高い成長選択性を利用して、任意の場所にカーボンナノチューブを成長させることが可能であるので、電子デバイス内での素子や配線に適用することができる。

【0065】また、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法においては、従来の半導体リソグラフィ技術および既存の製造ラインにも適応性の高い金属上に、直接にカーボンナノチューブを成長させることができるため、何ら新たな設備投資を行うことなしに、カーボンナノチューブの優れた物理化学的安定性、伝導特性を利

用することができるようになる。

#### 【0066】(c) ブローブ

本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、上記した実施の形態において説明したように、ブローブの接触子を形成する場合に適用することができる(図21乃至図23参照)。なお、図21乃至図23において「CNT」とは、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法により金属上に成長されたカーボンナノチューブを示している。

【0067】一般に、原子間力走査ブローブ型顕微鏡に

おいては、カーボンナノチューブの高いアスペクト比(太さに対する長さの比)が、複雑な形状や深い溝状の形状をもつ試料表面の測定にとって重要であることが示されてきた(図21参照)。本発明によるカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンナノチューブを直接に金属上に成長させているため、カーボンナノチューブと金属との電気的接続が良好である(図22参照)。そして、上記形状を有する典型的な試料、例えば、3次元加工(リソグラフィ)を施された集積回路内の個々の素子やナノスケールで構築された材料や構造の電気特性検査などに応用することができるようになる(図23参照)。

#### 【0068】(d) センサー

本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、センサーを形成する場合に適用することができる(図24乃至図25参照)。なお、図24乃至図25において「CNT」とは、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法により金属上に成長されたカーボンナノチューブを示している。

【0069】カーボンナノチューブの先端には、炭素原子からなる5員環と6員環と共存しており、カーボンナノチューブの側面に比べて化学的活性度が高い。このため、ごく先端にのみ所望の機能を有する分子を結合させて、その分子特有の相互作用選択性をセンサー機能として利用することができる。高感度かつ高精度の検出のためには、単一のセンサーを作成することが重要であり、本発明による選択的な成長の手法が重要である。

【0070】また、相互作用が電荷の移動を伴う場合には、カーボンナノチューブが金属と良好な電気的接続を有するという特徴が重要となる。例えば、ある病原体に対する抗体をカーボンナノチューブの先端に取り付ける(結合させる)と、病原体が存在する場合には、カーボンナノチューブの先端に病原体を保持することが可能になる(図24参照)。この状態をカーボンナノチューブ全体の共振周波数の変化などを観測することにより、病原体の有無あるいは種類を特定することができる(図25参照)。なお、この共振周波数を利用する検出法は、ブローブの先端にのみ変化が起こるという条件を満たさなければ正確な検出法とはなり得ないので、ブローブの先端にのみ所望の機能を有する分子を結合させるという

カーボンナノチューブの持つ特徴が必要である。

【0071】(5) 上記した実施の形態ならびに上記した(1)乃至(4)に示す変形例は、適宜に組み合わせるようにしてもよい。

#### 【0072】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、電気的導電性ならびに構造的強度に優れたカーボンナノチューブの製造方法を提供することができるという優れた効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法を実施する際に用いる製造装置の一例の概念構成説明図である。

【図2】本願発明者による実験結果を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図3】図2に示すSEM写真の理解を容易にするために、図2に示すSEM写真を模式的に表した説明図である。

【図4】タングステンティップにおけるカーボンコーティング領域の説明図である。

【図5】本願発明者による実験結果を示すSEM写真である。

【図6】図5に示すSEM写真の微小領域Aを中心に示すSEM写真である。

【図7】図5に示すSEM写真の理解を容易にするために、図5に示すSEM写真を模式的に表した説明図である。

【図8】先鋭に形成された領域Bの最先端部に位置する微小領域Aにカーボンナノチューブ20を1本のみ成長させた状態を示すSEM写真である。

【図9】図8に示すSEM写真の理解を容易にするために、図8に示すSEM写真を模式的に表した説明図である。

【図10】本発明の手法により微小領域Aにカーボンナノチューブを1本のみ成長させたタングステンティップをブローブとして用いたSTMにより、CeOモノレイヤーを観察した際のSTM写真である。微小領域Aに成長したカーボンナノチューブは、ブローブの接触子として用いられている。

【図11】本発明の手法により微小領域Aにカーボンナノチューブを1本のみ成長させたタングステンティップをブローブとして用いたSTMにより、CeOモノレイヤーを観察した際のSTM写真である。微小領域Aに成長したカーボンナノチューブは、ブローブの接触子として用いられている。

【図12】本発明の手法により微小領域Aにカーボンナノチューブを1本のみ成長させたタングステンティップをブローブとして用いたSTMにより、CeOモノレイ

ヤーを観察した際のSTM写真である。微小領域Aに成長したカーボンナノチューブは、プローブの接触子として用いられている。

【図13】プラチナ(Pt)とイリジウム(Ir)とを材料とした金属チップをプローブとして用いた図12に対応するSTM写真である。

【図14】微小領域Aにカーボンナノチューブを1本のみ成長させたタングステンチップをプローブとして用いたSTMによるSi(111) 7×7表面の写真である。微小領域Aに成長したカーボンナノチューブは、

プローブの接触子として用いられている。

【図15】微小領域Aにカーボンナノチューブを1本のみ成長させたタングステンチップをプローブとして用いたSTMによるSi(111) 7×7表面の写真である。微小領域Aに成長したカーボンナノチューブは、

プローブの接触子として用いられている。

【図16】Si(111) 7×7表面上において、微小領域Aにカーボンナノチューブを1本のみ成長させたタングステンチップを用いたSTS計測の際に得られたSTM写真である。

【図17】STS計測における横軸にサンプル電圧をとるとともに縦軸にトンネル電流をとったI-V曲線を示すグラフである。

【図18】STS計測における横軸にサンプル電圧をとるとともに縦軸に $dI/dV$ をとったグラフである。

【図19】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法を適用したフィールドエミッターの製造方法を示す説

明図である。

【図20】(a)ならびに(b)は、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法を電子デバイス内の素子や配線を形成する場合に適用する際の説明図である。

【図21】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法をプローブの接触子を形成する場合に適用する際の説明図である。

【図22】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法をプローブの接触子を形成する場合に適用する際の説明図である。

【図23】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法をプローブの接触子を形成する場合に適用する際の説明図である。

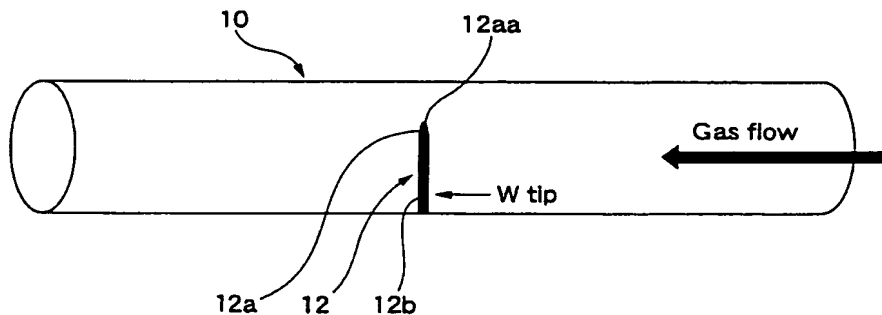
【図24】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法をセンサーを形成する場合に適用する際の説明図である。

【図25】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法をセンサーを形成する場合に適用する際の説明図である。

#### 20 【符号の説明】

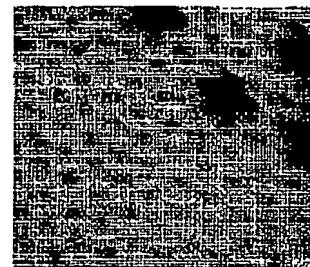
10	石英ガラス管
12	タングステンチップ
12a	先端部
12aa	頂部
20	カーボンナノチューブ
CNT	カーボンナノチューブ

【図1】



【図12】

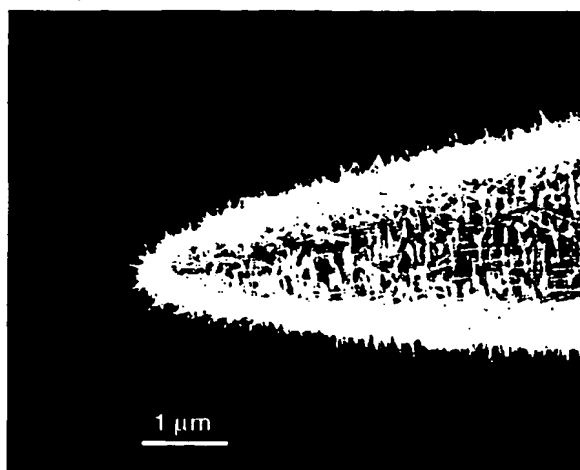
10 nm X 10 nm



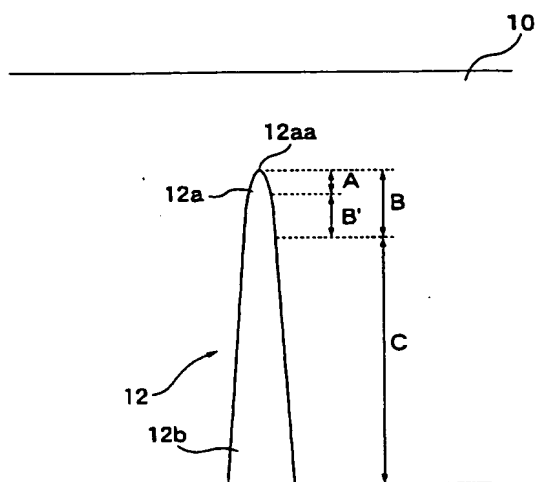
【図16】



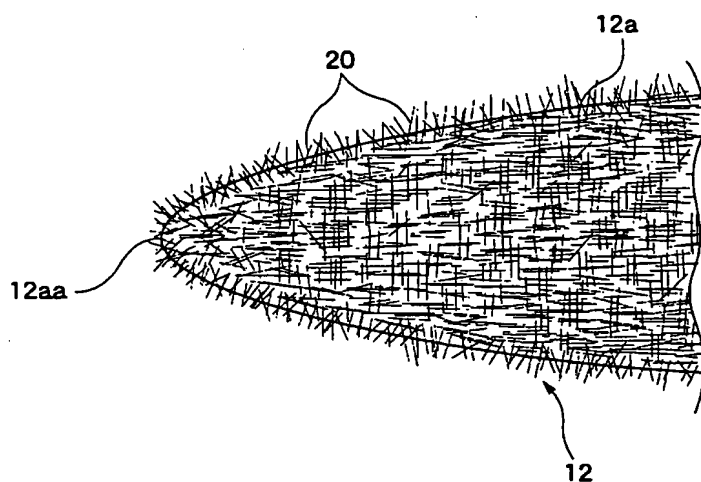
【図 2】



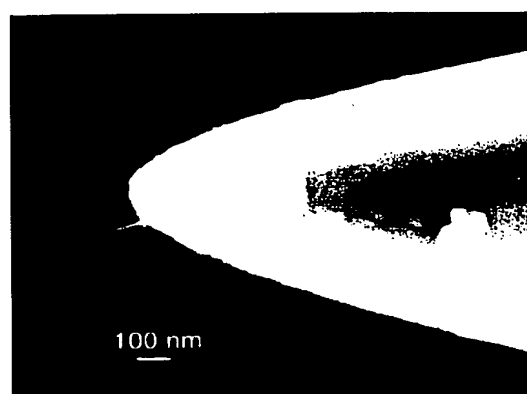
【図 4】



【図 3】



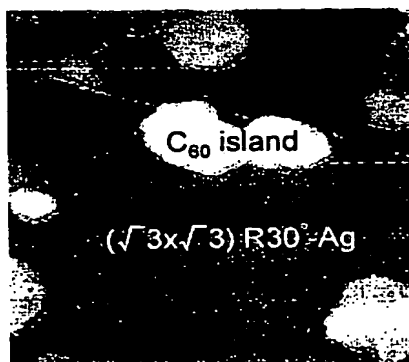
【図 6】



【図 13】

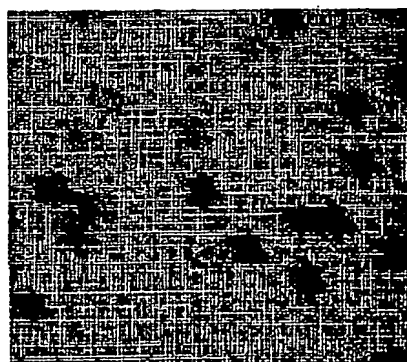
【図 10】

150 nm X 150 nm

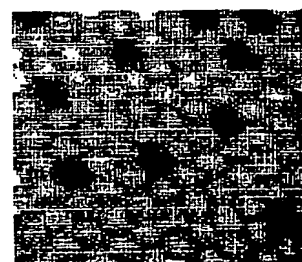


【図 11】

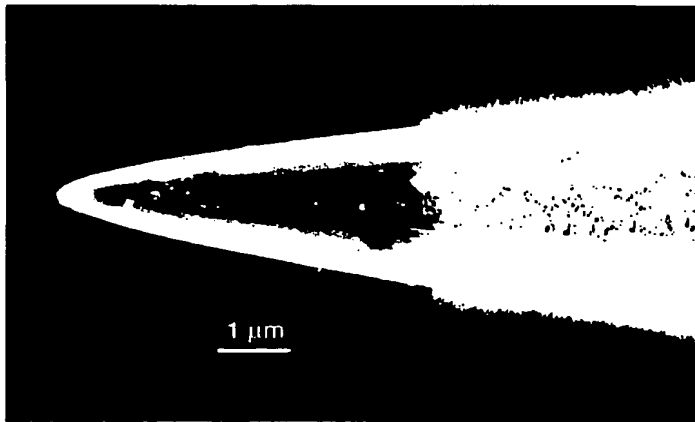
20 nm X 20 nm



10 nm X 10 nm

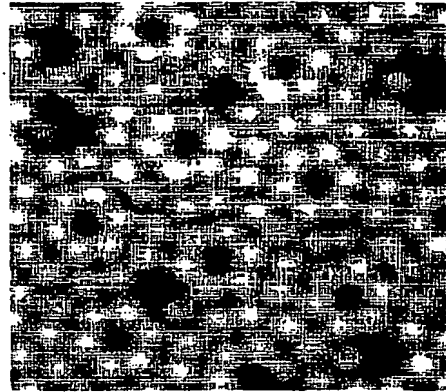


【図 5】

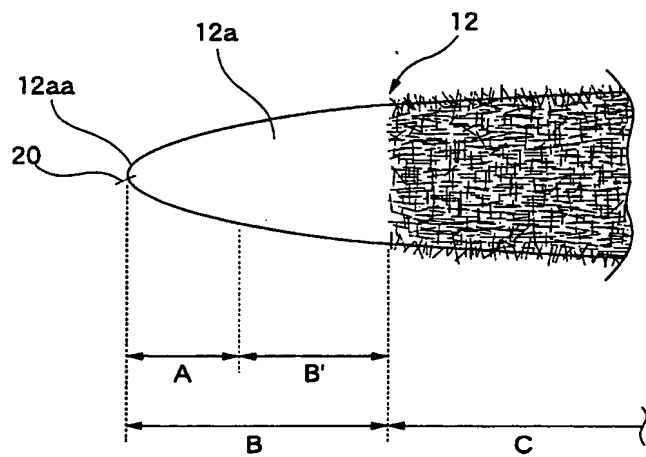


【図 14】

8 nm X 8 nm,  $V_s=1.0$  V,  $I_t=50$  pA

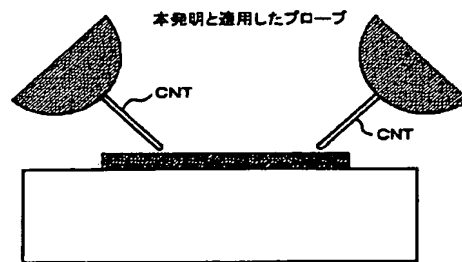


【図 7】

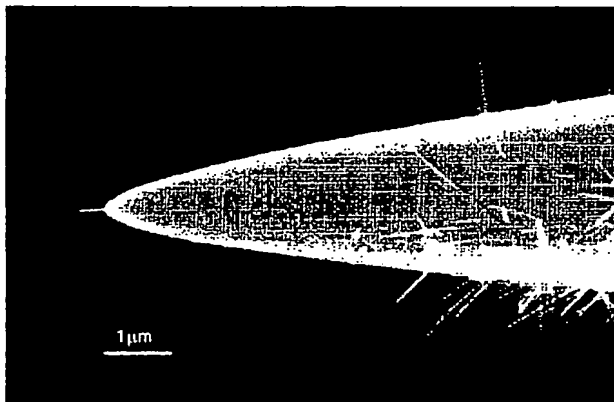


【図 23】

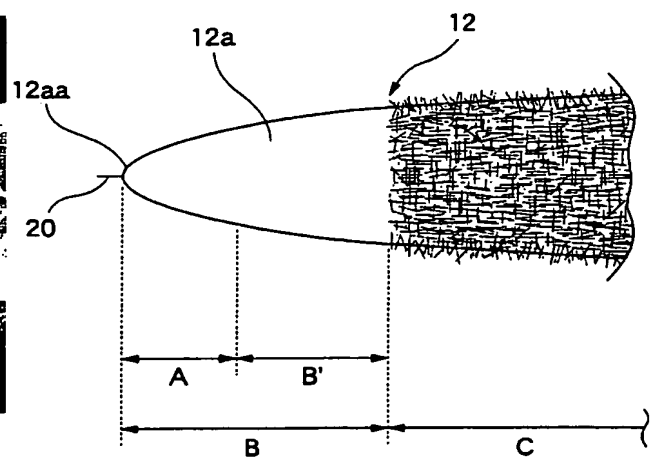
ナノ構造物性の測定



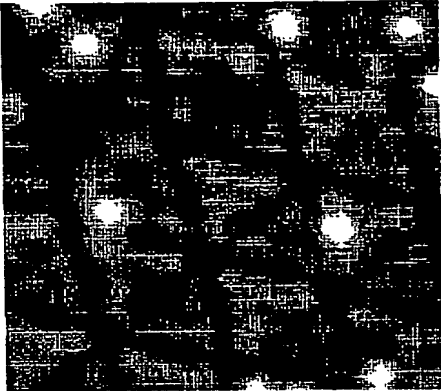
【図 8】



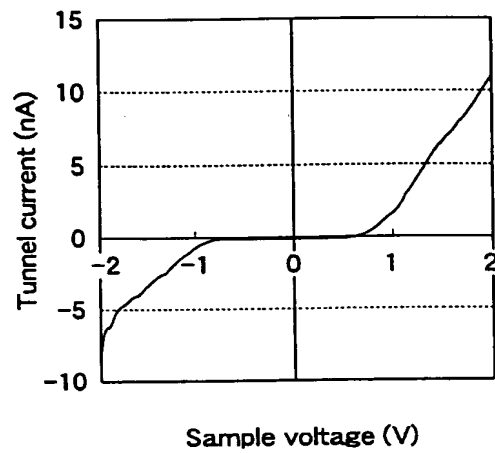
【図 9】



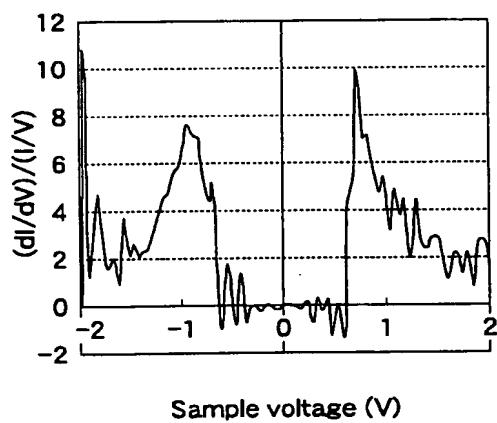
【図15】

8 nm X 8 nm,  $V_s = -2.0$  V,  $I_t = 50$  pA

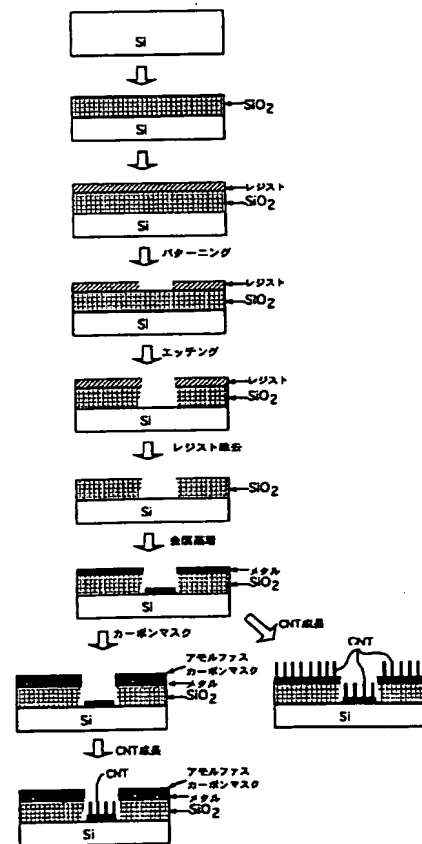
【図17】



【図18】

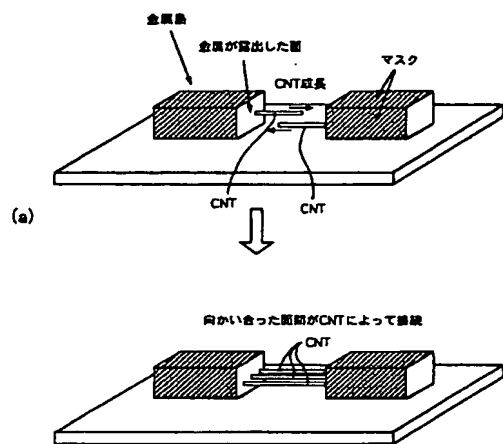


【図19】



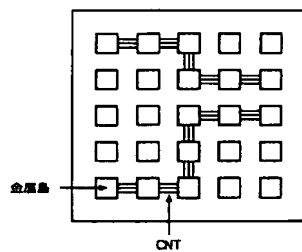
【図 20】

電子デバイス内での素子や配線

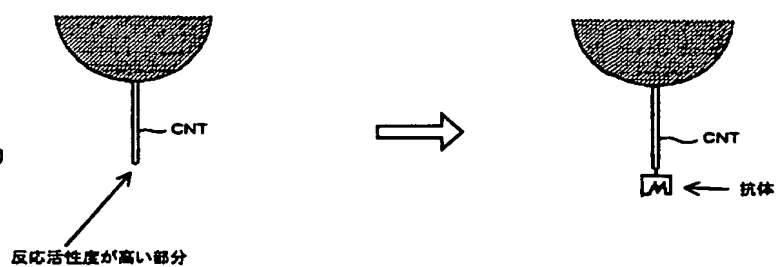


(b)

任意の金属島同士をCNT配線で接続できる。

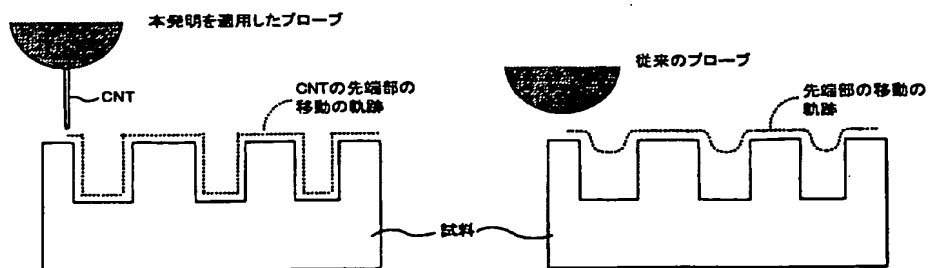


【図 24】



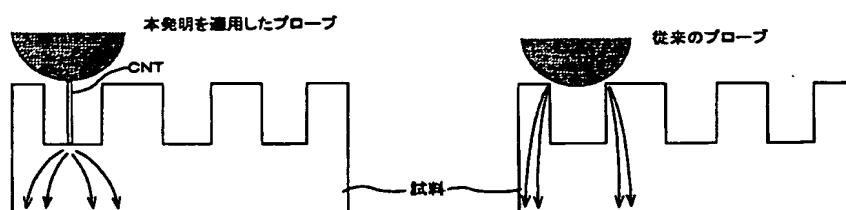
【図 21】

形状の測定

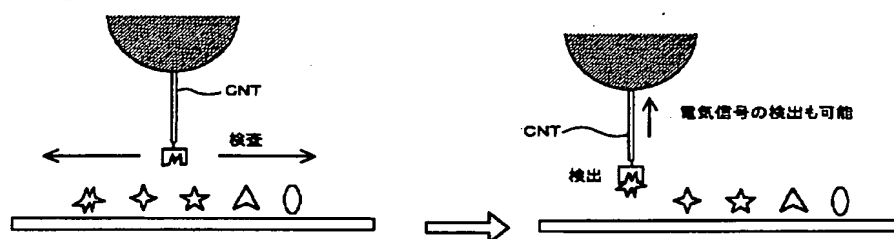


【図 22】

## 電気特性の測定



【図 25】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年3月11日（2003. 3. 11）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるものであるカーボンナノチューブの製造方法において、

前記金属は、化学気相成長法により前記金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、前記金属表面に酸化物の微結晶を生成することにより、前記金属表面に微細な凹凸を形成する処理を施されたものであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるものであるカーボンナノチューブの製造方法

において、

前記金属は、化学気相成長法により前記金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、所定の領域をカーボンによりコーティングされたものであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるものであるカーボンナノチューブの製造方法において、

前記金属は、化学気相成長法により前記金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、表面に微細な凹凸を形成する処理を施されるとともに所定の領域をカーボンによりコーティングされたものであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、

前記金属は、化学気相成長法により前記金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、所定の領域をカーボンによりコーティングしたものであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 請求項1、請求項2、請求項3または請求項4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの

製造方法において、

前記金属は、炭素骨格を持つ分子を解離吸着させることができる遷移金属であるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、

前記遷移金属は、タングステン、ニッケルあるいはコバルトのいずれかであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5 または請求項 6 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、

前記炭素源となるガスは、炭素骨格を有するガスであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、

前記炭素骨格を有するガスは、エチレン、メタンまたはアセチレンのいずれかであるカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 9】 タングステンの表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、

フッ化水素溶液内において化学的にエッチングされた後に酸素中で加熱された棒状体のタングステンを石英ガラス管内に配置して、アルゴンガスを流している状態で該タングステンを加熱する第 1 のステップと、  
前記タングステンを加熱した状態において、エチレンガスを流す第 2 のステップとを有するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のカーボンナノチューブの製造方法において、

前記タングステンは、前記酸素中で加熱された後に、所定の領域をカーボンによりコーディングしたものであるカーボンナノチューブの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】即ち、本発明のうち請求項 1 に記載の発明は、金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるものであるカーボンナノチューブの製造方法において、上記金属は、化学気相成長法により上記金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、上記金属表面に酸化物の微結晶を生成することにより、上記金属表面に微細な凹凸を形成する処理を施すようにしたものである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】また、本発明のうち請求項 2 に記載の発明は、金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるものであるカーボンナノチューブの製造方法において、上記金属は、化学気相成長法により上記金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、所定の領域をカーボンによりコーディングするようにしたものである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】また、本発明のうち請求項 3 に記載の発明は、金属表面にカーボンナノチューブを形成するためのカーボンナノチューブの製造方法であって、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを成長させるものであるカーボンナノチューブの製造方法において、上記金属は、化学気相成長法により上記金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、表面に微細な凹凸を形成する処理を施すとともに所定の領域をカーボンによりコーディングするようにしたものである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】また、本発明のうち請求項 4 に記載の発明は、本発明のうち請求項 1 に記載の発明において、上記金属は、化学気相成長法により上記金属表面にカーボンナノチューブを成長させる前に、所定の領域をカーボンによりコーディングするようにしたものである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】また、本発明のうち請求項 5 に記載の発明は、本発明のうち請求項 1、請求項 2、請求項 3 または請求項 4 のいずれか 1 項に記載の発明において、上記金属を炭素骨格を持つ分子を解離吸着させることができる遷移金属としたものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】また、本発明のうち請求項6に記載の発明は、本発明のうち請求項5に記載の発明において、上記遷移金属をタングステン、ニッケルあるいはコバルトのいずれかとしたものである。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また、本発明のうち請求項7に記載の発明は、本発明のうち請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5または請求項6のいずれか1項に記載の発明において、上記炭素源となるガスを炭素骨格を有するガスとしたものである。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、本発明のうち請求項8に記載の発明は、本発明のうち請求項7に記載の発明において、上記炭素骨格を有するガスをエチレン、メタンまたはアセチレンのいずれかとしたものである。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】図10乃至図12は、図5乃至図9に示すようなタングステンティップ12、即ち、上記した本発明の手法により微小領域Aにカーボンナノチューブ20を1本のみ成長させたタングステンティップ12をプロ

ーブとして用いたSTMにより、C60モノレイヤーを観察した際のSTM写真である。微小領域Aに成長したカーボンナノチューブ20は、プローブの接触子として用いられる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】一般に、原子間力走査プローブ型顕微鏡においては、カーボンナノチューブの高いアスペクト比（太さに対する長さの比）が、複雑な形状や深い溝状の形状をもつ試料表面の測定にとって重要であることが示されてきた（図21参照）。本発明によるカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンナノチューブを直接に金属上に成長させているため、カーボンナノチューブと金属との電気的接続が良好である（図22参照）。そして、上記形状を有する典型的な試料、例えば、3次元加工（リソグラフィー）を施された集積回路内の個々の素子やナノスケールで構築された材料や構造の電気特性検査などに応用することができるようになる（図23参照）。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正内容】

【0069】カーボンナノチューブの先端には、炭素原子からなる5員環と6員環とが共存しており、カーボンナノチューブの側面に比べて化学的活性度が高い。このため、ごく先端にのみ所望の機能を有する分子を結合させて、その分子特有の相互作用選択性をセンサー機能として利用することができる。高感度かつ高精度の検出のためには、単一のセンサーを作成することが重要であり、本発明による選択的な成長の手法が重要である。

フロントページの続き

(72)発明者 青野 正和  
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所  
内

Fターム(参考) 4G146 AA11 BA12 BC08 BC44 BC48  
4K030 AA09 BA27 FA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**